OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024
Ediția a LVII-a

Proba de baraj

Chimie analitică I

Subiect **(10 puncte)**

A. Pentru determinarea cantitativă a cobaltului dintr-o soluție apoasă cu un oxidant, trebuie să cunoaștem multe aspecte despre stabilitatea în apă a speciilor Co^{3+} și Co^{2+}.

Se dă:

$$E^0_{Co^{3+}/Co^{2+}} = 1{,}81\ V\ ,\ E^0_{O_2/H_2O} = 1{,}23\ V\ ,\ E^0_{H^+/H_2} = 0\ V$$

Folosind datele de mai sus, argumentați prin calcule, dacă ionii Co^{3+} sunt stabili în apă.

B. Reacțiile de complexare își găsesc o largă aplicabilitate în chimia analitică. Amoniacul poate fi utilizat ca ligand pentru cuplul redox Co^{3+}/Co^{2+}, condiții în care cobaltul poate fi determinat cantitativ prin titrare cu oxidanți adecvați. Ionii de cobalt formează cu amoniacul complecși stabili: $Co(NH_3)_6^{3+}$ cu $pK_{d3} = 34$ și $Co(NH_3)_6^{2+}$ cu $pK_{d2} = 5$ *(Indicele „d” se referă la disocierea globală, iar indicii „3” și respectiv „2” scrișI după d, se referă la starea de oxidare a cobaltului).*
Argumentați prin calcule, pe baza datelor de care dispuneți, dacă Co^{3+} este stabil în mediu amoniacal.

Autor:
Prof.univ.dr. Ion Ion
Universitatea Națională de Știință și Tehnologie Politehnica București

Succes!

OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024
Ediția a LVII-a

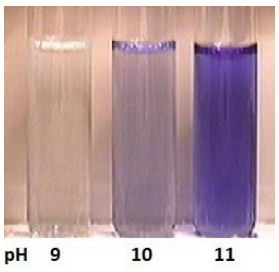
Proba de baraj

Chimie analitică 2

Subiect **(10 puncte)**

În timpul activităților desfășurate în laboratorul de chimie un elev găsește un recipient ce conține o substanță cristalină. De pe eticheta deteriorată a recipientului se poate deduce că este un cristalohidrat al unei sări de sodiu a acidului ortofosforic.

Pentru a identifica sarea respectivă, elevul procedează în felul următor:



Timolftaleina

- cântărește **1,0000 g** cristalohidrat (**m_s**);
- transvazează cantitativ proba solidă într-un balon cotat de **100 mL**;
- adaugă **10 mL** (**V_1**) soluție apoasă de acid sulfuric de concentrație **0,5000 M** (**C_a**) și aduce la semn cu apă distilată;
- obține **100 mL** (**V_S**) soluție stoc pe care o denumește „**Soluția A**”;
- prelevează **10 mL** (**V_p**) soluție A, o transvazează într-un flacon Erlenmayer cu capacitatea de 250 mL și adaugă 100 mL apă distilată;
- pregătește în acest fel mai multe probe pe care le va titra.

Probele sunt titrate, în prezență de timolftaleină, cu o soluție apoasă de hidroxid de sodiu, proaspăt preparată, de concentrație **C_{NaOH} = 0,1000 M** și cu factorul **F_{NaOH} = 1,0050**. Volumul mediu de NaOH utilizat în procesul de titrare este **$V_{m\ NaOH}$ = 10,00 mL**. pH-ul mediu al probelor titrate, determinat cu un pH-metru, este **pH_m = 10,00**.

Pe baza rezultatelor obținute în urma operațiilor de titrare, prin calcule, **identifică cristalohidratul din recipient**.

Se dau următoarele date:

- constanta de aciditate pentru a doua treaptă de deprotonare a acidului sulfuric **$K'_{2a} = 2 \cdot 10^{-2}$**;
- constantele pentru deprotonarea în trepte a acidului ortofosforic **$K_{1a} = 10^{-2}$**, **$K_{2a} = 10^{-7}$** și **$K_{3a} = 10^{-12}$**;
- mase atomice relative rotunjite: **$A_H = 1$**, **$A_O = 16$**, **$A_{Na} = 23$** și **$A_P = 31$**.

Notă:

- Se consideră toate soluțiile ca având un comportament ideal, prin urmare se respectă aditivitatea volumelor. Se neglijează tăria ionică a soluțiilor.
- La elaborarea problemelor s-au folosit informații din următoarele articole:
  1. Cherif, M., Mgaidi, A., Ammar, N. *et al.* (2000) - A New Investigation of Aqueous Orthophosphoric Acid Speciation Using Raman Spectroscopy., *Journal of Solution Chemistry,* Volume **29**, Pages 255–269, https://doi.org/10.1023/A:1005150400746.
  2. Doan Pham Minh, Nathalie Lyczko, Haroun Sebei, Ange Nzihou, Patrick Sharrock (2012), Synthesis of calcium hydroxyapatite from calcium carbonate and different orthophosphate sources: A comparative study, Materials Science and Engineering: B, Volume 177, Issue 13, 2012, Pages 1080-1089, https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.05.007.
- Valorile constantelor de aciditate au fost preluate din „**CRC Handbook of Chemistry and Physics Internet Version 2016**” și au fost adaptate pentru a ușura calculele.

Problemă propusă de:
Conf.dr. Vlad Chiriac
Universitatea de Vest din Timișoara

Succes!

OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024
Ediția a LVII-a

Proba de baraj

Chimie anorganică

Subiect **(20 de puncte)**

1. (12 puncte)

Structurile multor compuși anorganici pot fi descrise apelând la așa-numitele prototipuri structurale. De exemplu, oxidul de nichel, NiO, are o structură cristalină de tip NaCl.
In Figura 1 este reprezentat un alt prototip structural, în care ionii metalici (A) sunt reprezentați prin sfere gri, iar anionii (B) prin sfere roșii.

a) *Care este raportul A:B în această structură?*

Sulfura de zinc (blenda) are o structură de tip diamant.

b) *Descrieți structura blendei indicând sferele de coordinare ale cationilor și anionilor.*

Polimerii de coordinare sunt structuri extinse (mono-, bi- și tridimensionale), în care ionii metalici sunt uniți prin liganzi în punte. In Figura 2 este reprezentată structura compusului cu formula $KFe^{II}Fe^{III}(CN)_6$ (Fe^{II}, verde; Fe^{III}, roșu; K^+, galben). Ionii metalici sunt uniți prin punți cianură: Fe^{II}-CN-Fe^{III}.

c) *Care este prototipul structural care descrie structura $KFe^{II}Fe^{III}(CN)_6$?*

d) *Ce structură prezintă compusul $Zn(CN)_2$, dacă ionul de zinc are aceeași geometrie de coordinare ca în blendă? Desenați un fragment din această structură.*

Cianoformul, este un compus organic cu caracter acid, formând un anion, $C_4N_3^-$, în care sarcina negativă este delocalizată.

e) *Desenați structurile Lewis ale cianoformului și anionului $C_4N_3^-$.*

Un polimer de coordinare este construit din ioni Ni^{2+} și liganzi $C_4N_3^-$. In compusul rezultat, toți atomii de azot sunt echivalenți.

f) *Ce prototip structural, din cele amintite mai sus, va descrie structura acestui polimer de coordinare?*

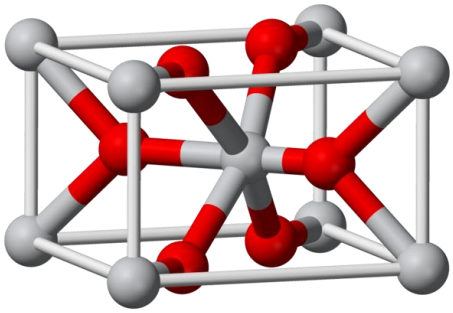


Figura 1

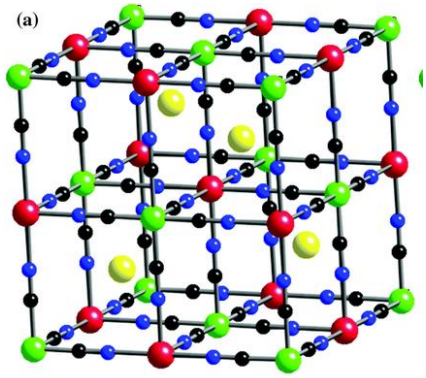


Figura 2

2. _____(8 puncte)

Spectroscopia de rezonanță magnetică nucleară (RMN) are un impact uriaș asupra chimiei, fiind o metodă extrem de utilă în investigarea structurală a compușilor ce conțin elemente cu izotopi activi RMN. Dacă inițial studiile erau limitate în principal la nuclee cu spin nuclear I = ½ și abundență naturală foarte ridicată - ^{1}H (99,985%, ^{19}F (100%) sau ^{31}P (100%) -, și în mai mică măsură ^{13}C (1,108%), dezvoltarea rapidă a acestei metode permite în prezent efectuarea de studii utilizând un număr mare de nuclee active RMN nu doar ale unor nemetale (^{10}B și ^{11}B, ^{15}N, ^{29}Si, ^{77}Se, etc.), dar și ale numeroase metale (^{6}Li și ^{7}Li, ^{27}Al, ^{111}Cd și ^{113}Cd, ^{117}Sn și ^{119}Sn, ^{125}Te, ^{199}Hg, ^{205}Tl, ^{207}Pb, sau ^{103}Rh, ^{107}Ag și ^{109}Ag, ^{195}Pt, etc.). Ca urmare, utilizarea acestei metode s-a extins de la chimia organică și biochimie, la chimia anorganică și mai ales la cea organometalică, utilizând chiar și izotopi cu I > ½ și abundență naturală relativ scăzută.

(a) In spectrul măsurat pentru un anumit izotop activ RMN, ^{n}A, se vor observa doar semnale de rezonanță ale nucleelor A, respectiv cuplajele acestora cu nuclee active RMN ale altor elemente prezente în compusul studiat. Considerând abundența izotopului ^{1}H practic 100% și știind că fluorul are un izotop activ RMN, ^{19}F (I = ½, abundență naturală 100%), iar staniul are doi izotopi activi RMN, ^{117}Sn (I = ½, abundență naturală 7,61%), și ^{119}Sn (I = ½, abundență naturală 8,58%):

(a.1) precizați numărul de semnale de rezonanță observate în spectrul ^{1}H RMN al compusului din Figura 3, indicați raportul de integrală între aceste semnale de rezonanță, respectiv multiplicitatea acestora (se vor considera doar cuplajele ^{2}J între nuclee active RMN);

(a.2) simulați grafic fiecare semnal de rezonanță, indicați raportul de integrală intre componentele (ramurile) unui semnal, respectiv precizați izotopii care determina cuplajul/cuplajele ^{2}J și modul de calcul al acestora (indicați intre ce ramuri ale unui semnal se calculează constanta de cuplaj ^{2}J).

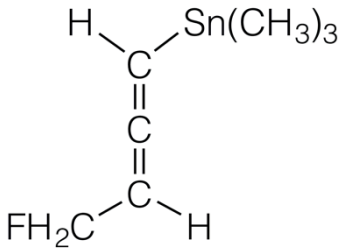


Figura 3

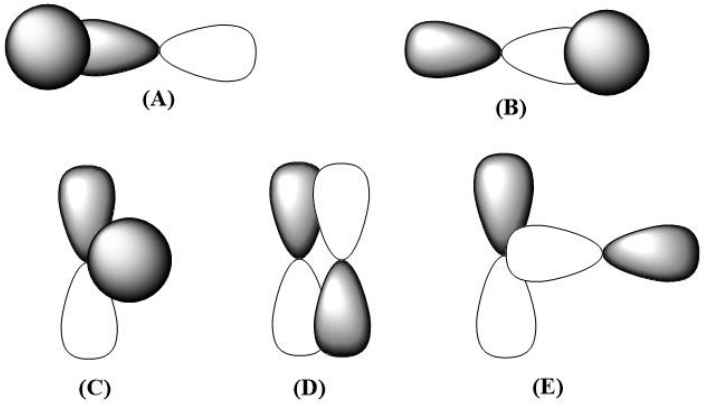
Autor:
Acad. Marius Andruh
Acad. Cristian Silvestru

Succes!

1 mai 2024, Buzău

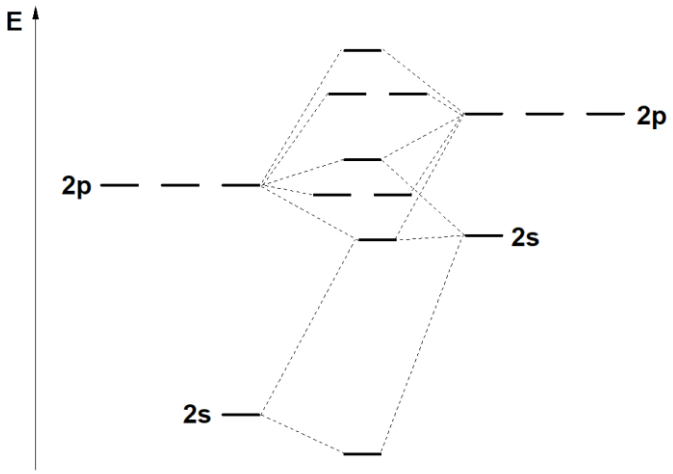
Proba de baraj - STRUCTURĂ

1. (2 puncte) Se consideră o moleculă diatomică. Pentru fiecare dintre cazurile (A)-(E) date mai jos **indicaţi** dacă integrala de acoperire (notată *S*) a celor doi orbitali atomici este pozitivă, negativă sau zero. **Precizaţi** care este semnificaţia fizică pentru $S<0$, $S>0$ și respectiv $S=0$.



2. **(3 puncte)** **Desenaţi** și **denumiţi** orbitalul molecular HOMO pentru următoarele specii:
a) N_2^+ ; b) B_2 ; c) O_2^- ; d) H_2^- .

3. Se consideră molecula diatomică de monoxid de carbon.
a) (2 puncte) Scrieţi pe foaia de concurs diagrama de orbitali moleculari ai monoxidului de carbon prezentată mai jos și **completaţi**-o cu numele orbitalilor moleculari și electroni.



b) (1 punct) **Desenaţi** orbitalul molecular LUMO al monoxidului de carbon. **Explicaţi** forma acestuia.

Natura orbitalilor moleculari (lianţi, antilianţi sau de nelegătură), precum și energiile lor pot fi aflate experimental cu ajutorul spectroscopiei fotoelectronice. Spectroscopia fotoelectronică constă în iradierea unei probe cu energie mare (UV pentru electronii de valenţă sau raze X pentru electronii din straturile interioare) și analiza energiei cinetice a electronilor îndepărtaţi. Deoarece energia se conservă, energia fotonului incident hν trebuie să fie egală cu energia de ionizare (*I*) a moleculei și energia cinetică a electronului expulzat:

$$h\nu = \frac{mv^2}{2} + I$$

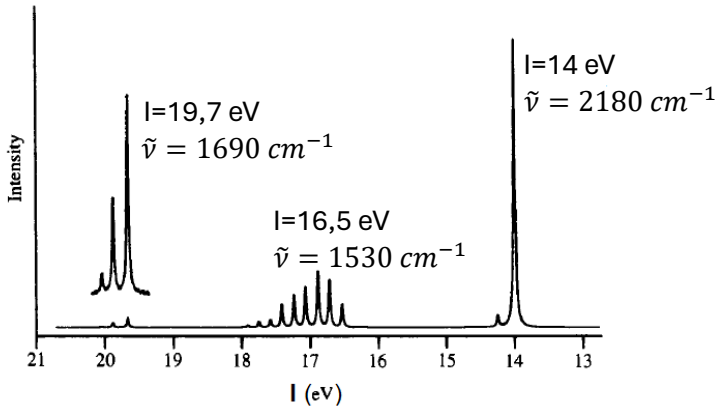
Spectrul fotolectronic constă în benzi a căror poziţie indică energia de ionizare. Dacă o bandă nu prezintă structură fină de vibraţie ea corespunde ionizării unui orbital molecular de nelegătură. Orbitalii moleculari de legătură și cei de antilegătură au structură fină. Distanţa dintre picuri permite aflarea frecvenţei de vibraţie a legăturii.

Frecvenţa de vibratie este dată de relaţia:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

unde k reprezintă constanta de forţă și μ masa redusă. Frecvenţa de vibraţie a CO este 2180 cm^{-1}.

(c) (2.5 puncte) <u>Identificaţi</u> căror specii le corespund benzile din spectrul fotoelectronic UV al CO dat mai jos. **<u>Scrieţi</u>** configuraţia electronică pentru fiecare specie. **<u>Justificaţi</u>** răspunsul. **<u>Care este</u>** valoarea energiei orbitalului HOMO în CO? Dar a lui LUMO?

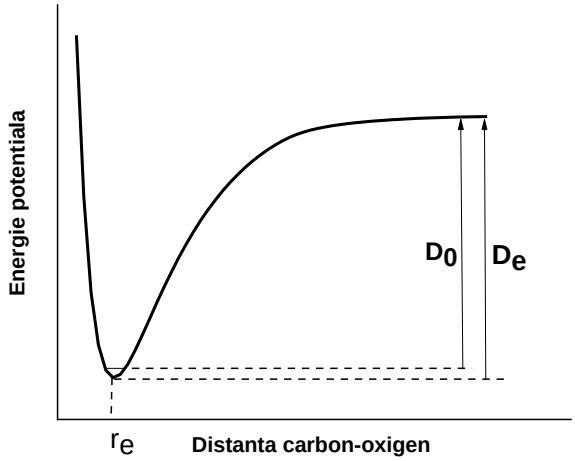


d) (2.5 puncte) <u>Scrieţi</u> structura Lewis pentru CO și **<u>corelaţi</u>**-o, acolo unde este posibil, cu diagrama de orbitali moleculari.

<u>Indicaţie</u>: Puteţi redacta răspunsul sub forma: perechea de electroni sigma din formula Lewis corespunde electronilor din orbitalul molecular…; similar și pentru ceilalţi electroni.

e) (2 puncte) Care din următoarele mărimi se modifică dacă în loc de ^{12}CO avem ^{14}CO: **ordinul de legătură**, **frecvenţa de vibraţie**, **energia de disociere D_0**, **energia de disociere D_e**? **<u>Explicaţi</u>.** Semnificaţia energiilor de disociere D_0 si D_e este dată in figura de mai jos.

<u>Indicaţie</u>: Puteţi folosi formule de definiţie etc pentru a răspunde, dar nu sunt necesare calcule numerice.



Subiect elaborat de lector dr. Tăbleţ Cristina, Facultatea de Farmacie, Universitatea Titu Maiorescu, București

OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie - 2 mai 2024
Ediţia a LVII-a

Proba de baraj
Subiecte Termodinamică Chimică

Subiectul I **(15 puncte)**

George Emil Palade, laureat al premiului Nobel pentru medicină, și-a făcut studiile liceale la Colegiul Național „B. P. Hasdeu” din Buzău. În semn de omagiu, în 2012, Banca Națională a României a pus în circulație o monedă aniversară de argint cu valoarea nominală de 10 lei.

1. Care este cantitatea de ciclohexan care poate fi încălzită de la -90 la 5 °C prin răcirea unui kilogram de argint lichid de la 1100 °C la temperatura medie înregistrată în Buzău la final de aprilie (14 °C). Ciclohexanul are două faze cristaline solide, faza II și faza I, variația entropiei la tranziția de fază este de 36 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ la 186 K. Capacitatea calorică molară medie a ciclohexanul pe intervalul studiat este 1,43 $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$.

2. Aproximați temperatura de transformare de fază a ciclohexanului din faza II în faza I la o presiune de $57 \cdot 10^5$ Pa.

3. Care este fracția molară în faza de vapori a ciclohexanului la temperatura de 57 °C a unei soluții formate din 4788 g ciclohexan și 5 kg ciclohexan total deuterat.

4. Considerând disocierea oxidului de argint solid în condiții standard determinați temperatura de descompunere (°C) la care presiunea $O_2(g)$ va fi de 760 mmHg.

Se cunosc:

1. Stankus și colaboratorii (J. Phys.: Conf. Ser., 2020, 1677, 012161) au efectuat studii asupra densității argintului în stare solidă și lichidă rezultatele regăsindu-se în tabelul alăturat.

Temp (K)	1035	1085	1135	1185	1235	1285	1335	1385	1435	1485	1535
Densitate (kg/m^3)	9987	9949	9911	9873	9575	9277	9227	9178	9128	9078	9028

2. Variația capacităților calorile molare în funcție de temperatură C_p ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) = $a+bT+c/T^2$

C_p	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
Ag (s)	23,97	-5.28	-0,25
Ag (l)	30,54	-	-

3. $\Delta_{topire}H$ Ag = 11,28 kJ·mol^{-1}

4. Temperatura de topire a ciclohexanului = 6 °C.

5. Densități ciclohexan la presiune atmosferică: ρ_I = 0,850 g·cm^{-3}; ρ_{II} = 0,996 g·cm^{-3}

6. Variația presiunii de vapori (kPa) a ciclohexanului în funcție de temperatură este dată de următoarea ecuație:

ln(P) = A·ln(T) + B/T + C + D·T^2 unde: A = -9,200; B = -6,35490·10^3; C = 7,565·10^1; D = 7,375·10^{-6} (Chemical Engineering And Research Materials Information Center)

7. Raportul dintre presiunea de vapori a ciclohexanului total deuterat și presiunea atmosferică la temperatura de lucru este: 0,491 (H. Zhao si colab. J. Chem. Eng. Data 2008, 53, 1545–1556)

8.

$S^\circ Ag_2O_{(s)} = 121,3\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$S^\circ Ag_{(s)} = 42,55\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$S^\circ O_{2(g)} = 205,1\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$

$\Delta_f H^\circ Ag_2O_{(s)} = -31,05\ kJ\ mol^{-1}$

Informații:

(1) R = 0,082 L·atm·mol^{-1}·K^{-1}; R = 8,314 J·mol^{-1}·K^{-1};

(2) Pentru definirea condițiilor standard se va considera 1 atm = 1 bar.
1 atm = 760 mmHg = 101325 Pa;

(3) Se consideră că 0 °C = 273 K;

(4) 1 cal = 4,184 J;

SUCCES !!!

Subiect elaborat de Lucian C. Pop – Universitatea „Babeș-Bolyai”, Cluj-Napoca

Tabelul periodic al elementelor

1																	18
1 H 1	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 11	6 C 12	7 N 14	8 O 16	9 F 19	10 Ne 20.18
11 Na 23	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 27	14 Si 28	15 P 31	16 S 32	17 Cl 35.5	18 Ar 40
19 K 39	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 51	24 Cr 52	25 Mn 55	26 Fe 56	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 64	30 Zn 65	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 80	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [97]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 108	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (267)	105 Db (268)	106 Sg (269)	107 Bh (270)	108 Hs (269)	109 Mt (278)	110 Ds (281)	111 Rg (282)	112 Cn (285)	113 Nh (286)	114 Fl (289)	115 Mc (290)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)

58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

OLIMPIADA NAȚIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie - 2 mai 2024
Ediția a LVII-a

Proba de baraj

Subiect Cinetică Chimică

Subiectul I **(15 puncte)**

În absența oxigenului, acetona se descompune termic în fază gazoasă formând metan, monoxid de carbon, cetenă şi butanonă (niciunul dintre aceşti produşi gazoşi nu mai suferă reacții secundare). Inițial reactorul conține numai vapori de acetonă:

Timp (min.)	Presiune totală (mm Hg)	
	Experiment 1	Experiment 2
0	360	480
20	480	640

Cerințe:

1) Scrieți ecuația de reacție a procesului global ce include toți produşii menționați **(1p)**

2) Determinați ordinul de reacție **(9p)**

3) Pentru procesul global, propuneți un mecanism de reacție (maximum 5 etape) ce nu implică radicali de hidrogen **(5p)**

SUCCES !

Subiect elaborat de Bogdan Jurca – Universitatea din Bucureşti

OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024
Ediția a LVII-a

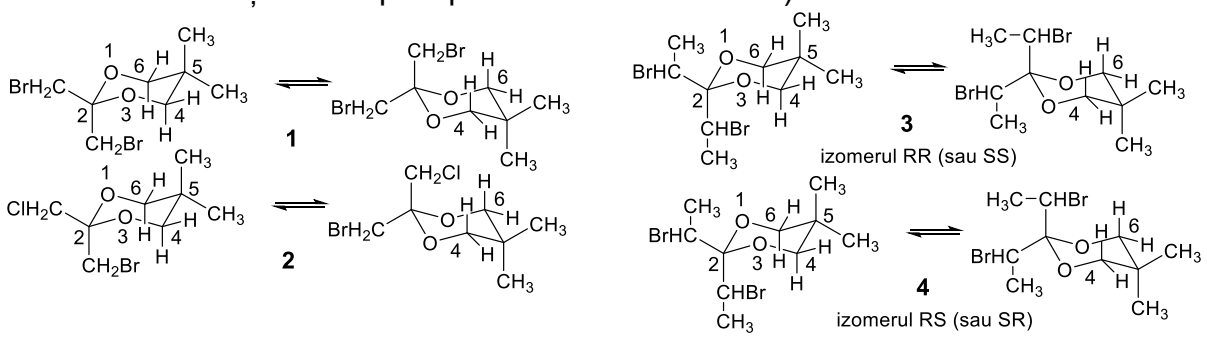
Proba de baraj

Chimie organică I

Subiect **(15 puncte)**

Problema I (5 puncte)

I. Se consideră compușii **1**-**4** cu structură flexibilă (la temperatura camerei sunt implicați în echilibrele conformaționale rapide prezentate în schema 1).

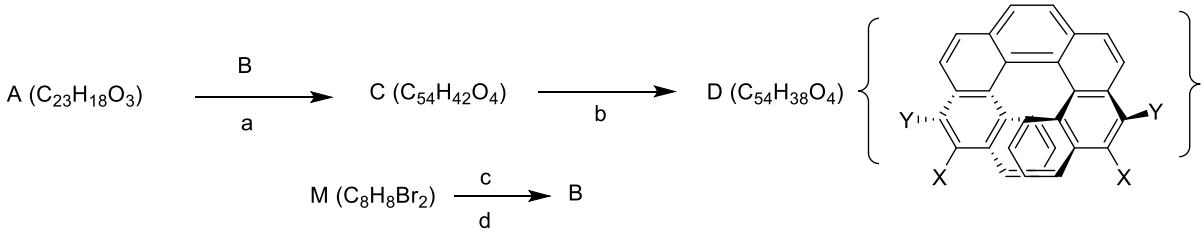


Schema 1

Câte semnale obțineți în spectrele ^{1}H-RMN (la temperatura camerei) ale acestor compuși pentru atomii de hidrogen din pozițiile 4 și 6? Care este multiplicitatea acestor semnale? Pentru a răspunde la întrebări completați Tabelul 1 pe foaia de concurs.

Problema II (10 puncte)

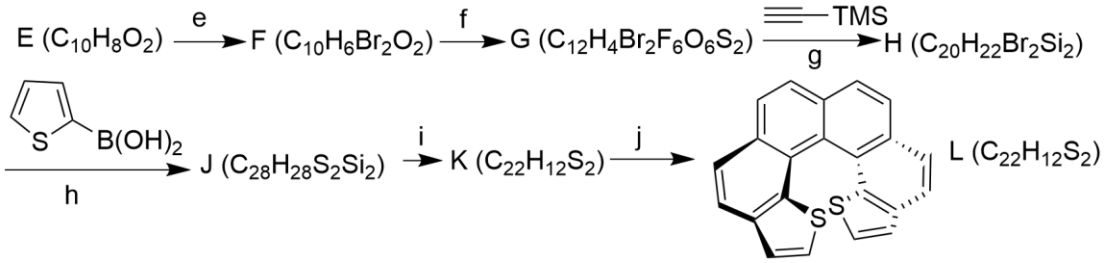
IIa. Heptahelicenul D ($C_{54}H_{38}O_4$; Schema 2) se obține în două etape pornind de la aldehida aromatică chirală A ($C_{23}H_{18}O_3$; atropizomeri stabili) și reactivul B, iar compusul B, la rândul său. se obține din M în două etape (Schema 2). Spectrul ^{1}H RMN al compusului A, la valori δ < 6 ppm, prezintă doar doi singleți apropiați, fiecare corespunzând la 3 atomi de H, iar spectrul ^{1}H RMN al compusului M prezintă doar doi singleți cu raportul intensității semnalelor de 1:1. Identificați compușii A, B, C, M și grupările X, Y din compusul D și scrieți formulele structurale ale compușilor B, C, M, formulele grupărilor X, Y și formula stereochimică a izomerului *R* al compusului A. Pentru a răspunde la întrebări completați informațiile solicitate în tabelul 2 pe foaia de concurs.



a = *t*-BuOK, THF, *rt; b = I_2, propilenoxid,, hν (lampa Hg); c = $P(C_6H_5)_3$ Na_2CO_3, toluen, d = NaH, DMSO*

Schema 2

IIb. Sinteza hexahelicenului L pornind de la difenolul E (nu prezintă legături de hidrogen intramoleculare) este prezentată în schema 3. In zona aromatică a spectrul ^{1}H RMN al compusului F se găsesc doar două dublete (intensitatea semnalelor 1/1) cu o constantă de cuplaj de 8 Hz. Pe baza acestor date identificați compușii notați cu majuscule și scrieți formulele structurale ale compușilor E, F, G, H și K. Câți stereoizomeri prezintă compusul K? Scrieți formulele stereochimice ale acestora. Pentru a răspunde la întrebări completați în Tabelul 2 pe foaia de concurs.



e = NBS, $CHCl_3$, rt; f = Tf_2O, piridina, CH_2Cl_2; g = $Pd[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$, CuI, DMF/$N(C_2H_5)_3$;
h - $Pd[P(C_6H_5)_3]_4$, Cs_2CO_3, THF; i = K_2CO_3, CH_2Cl_2; j = $PtCl_2$, toluen 100 °C;
NBS = N-bromsuccinimida; DMF =dimetilformamida; Tf = CF_3SO_2-; THF = tetrahidrofuran

Schema 3

Autor:
Prof.univ.dr. Ion Grosu
Universitatea Babeș – Bolyai din Cluj-Napoca

Succes!

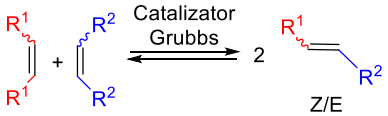
OLIMPIADA NAŢIONALĂ DE CHIMIE
BUZĂU, 28 aprilie-02 mai 2024
Ediția a LVII-a

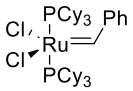
Proba de baraj

Chimie Organică II

Subiect **(15 puncte)**

Reacția de metateză este o reacție de schimb de substituenți între două alchene, realizată în prezență de catalizatori de ruteniu sau molibden.

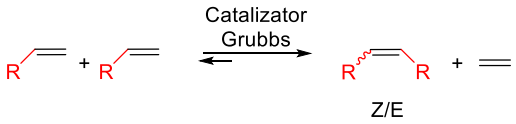




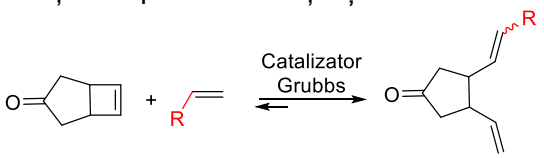
Catalizatorul Grubbs -generația 1
Ph=fenil; Cy=ciclohexil

Aceasta reacție a fost observată inițial în procesul de reformare a petrolului realizat în prezență de catalizatori de nichel la temperaturi și presiuni ridicate. La ora actuală, reacția este cel mai adesea realizată în prezența catalizatorilor Grubbs. Reacția de metateză este reversibilă.
Există mai multe variante de realizare a acestei reacții:

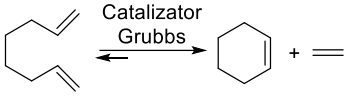
a) metateza încrucișată - reacția este favorizată de eliminarea etenei și conduce la amestecuri de izomeri *cis/trans*. În cazul în care radicalii R sunt diferiți reacția are loc cu obținerea unui amestec de alchene simetric și, respectiv, nesimetric substituite.



b) Metateza cu deschidere de ciclu – are loc foarte ușor în cazul alchenelor tensionate. Totuși, utilizarea unor catalizatori eficienți face posibilă reacția și în cazul alchenelor stabile.

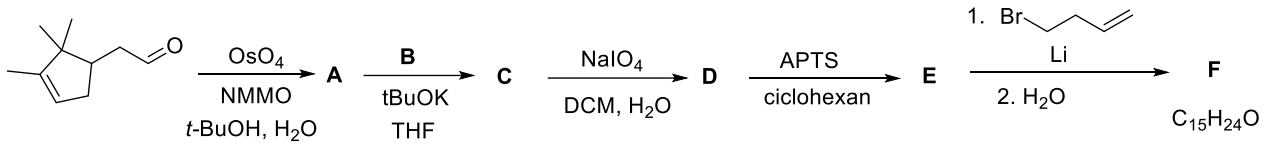


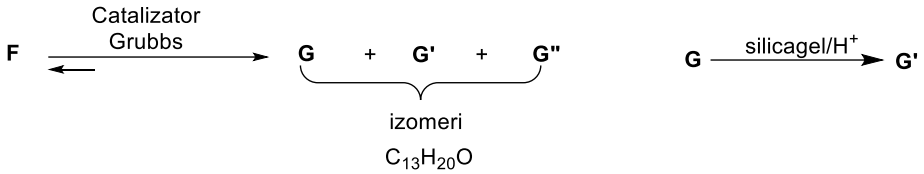
c) Metateza cu închidere de ciclu – se utilizează în principal pentru formarea de cicloalchene cu 5-7 atomi în ciclu. Totuși, obținerea de alchene macrociclice este posibilă.



Robert H. Grubbs, Richard R. Schrock și Yves Chauvin au obținut Premiul Nobel pentru Chimie în 2005, pentru activitatea de cercetare desfășurată în domeniul metatezei olefinelor.

I. Se dă schema de reacții:





Știind că **B** este produsul reacției dintre trifenilfosfină și bromură de metil, **se cere**:

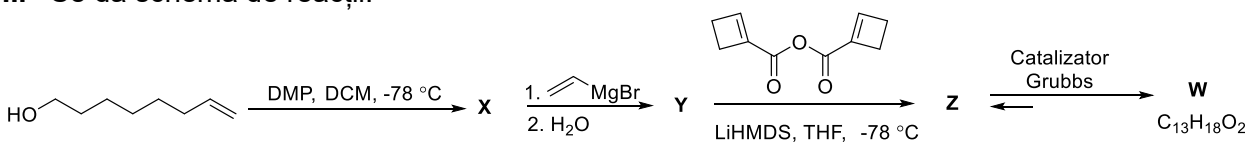
a) Determinați structura compușilor **A**, **B**, **C, D, E, F, G, G', G''.**

b) Alegeți varianta corectă referitoare la transformarea **E →F**

1) Este o reacție de substituție electrofilă
2) Este o reacție de substituție nucleofilă
3) Este o reacție de adiție electrofilă
4) Este o reacție de adiție nucleofilă
5) Este o reacție de oxidare

c) Indicați câte semnale prezintă 4-bromo-1-butena în spectrul ^{1}H-RMN. Precizați multiplicitatea pentru protonii legați de atomii de carbon hibridizați sp^2.

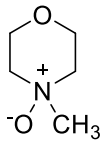
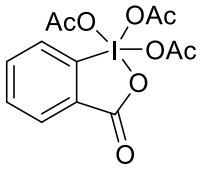
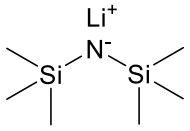
II. Se dă schema de reacții:



Se cere:

d) Determinați structura compușilor **X**, **Y**, **Z** și **W**.

Nota:

 **NMMO**	 **DMP**	 **LiHMDS**	**DCM**- diclorometan **APTS** – acid *para*-toluen sulfonic

Autori: Prof. Dr. Niculina D. Hădade, Universitatea Babeș-Bolyai din Cluj-Napoca
Conf. Dr. Mihaela Matache, Universitatea din București

Succes!